

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06128327 A**

(43) Date of publication of application: **10.05.94**

(51) Int. Cl

C08F 20/14
C08F 2/02

(21) Application number: **04277262**

(22) Date of filing: **15.10.92**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **JOKO TAKASHI**
SHIMOMURA YASUNOBU
SASAKI SHIGEAKI

(54) **HIGH-PURITY METHACRYLIC RESIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To attain high purity and improve transparency and resistances to pyrolysis and discoloration by bulk-polymerizing a specific monomer mixture consisting mainly of methyl methacrylate in an inert-gas atmosphere.

CONSTITUTION: A monomer mixture consisting of 80wt.% or more methyl methacrylate and 20wt.% or less other monomer(s) copolymerizable therewith is put in an atmosphere sufficiently purged with nitrogen, and is then kept in an inert gas atmosphere to reduce the dissolved oxygen content thereof to 2ppm or lower and

the peroxide content of the methyl methacrylate to 10ppm or lower. To the resulting mixture are added 0.001-0.02wt.% free-radical polymerization initiator and 0.1-0.5wt.% chain transfer agent. The monomers are bulk-polymerized in an inert gas atmosphere at 100-150°C, while the viscosity of the reaction mixture is kept at 5-1,000P. The reaction mixture is then heated to 100-230°C at a reduced pressure to remove most of the volatiles including the residual additives and unreacted monomers. Thus, the title resin is obtained which has a residual mercaptan content of 50ppm or lower and a residual monomer content of 0.5wt.% or lower.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128327

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 20/14	MMC	7242-4 J		
2/02	MAR	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-277262

(22)出願日 平成4年(1992)10月15日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 上甲 高志

富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン
株式会社富山事業所内

(72)発明者 下村 泰宣

富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン
株式会社富山事業所内

(72)発明者 佐々木 茂明

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(54)【発明の名称】 高純度メタクリル系樹脂

(57)【要約】

【目的】 高純度メタクリル系樹脂を得る。

【構成】 メタクリル酸メチルを主成分量とする単量体中の溶存酸素量を2ppm以下およびメタクリル酸メチル過酸化物量を10ppm以下とし、不活性ガスの存在下、100～150℃の温度において系の粘度を5～1000ポイズの範囲に維持して塊状重合して得られる重合体中の残存メルカプタン量が50ppm以下である高純度のメタクリル系樹脂。

【効果】 透明性が高く、異物の混入が少なく、耐熱分解性、耐帯色性で光学的特性に優れた高純度メタクリル系樹脂が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチル単独または80重量%以上のメタクリル酸メチルと20重量%以下のメタクリル酸メチルと共重合可能な他の単量体との単量体混合物中の溶存酸素量を2ppm以下およびメタクリル酸メチルの過酸化物量を10ppm以下とし、不活性ガスの存在下、100～150℃の温度において、系の粘度を5～1000ポイズの範囲に維持しながら塊状重合して得られたものであり、かつ重合体中の残存メルカプタン量が50ppm以下であることを特徴とする高純度メタ

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明性が高く、異物の混入が少ないメタクリル系樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタクリル樹脂は、その優れた透明性及び耐候性を生かして照明、看板、車両等の多くの分野で使

用されている。
【0003】 また最近では、光学レンズ、ディスク基盤等の光学用途にも採用されているが、特に光学用途では異物の少ない高純度のメタクリル樹脂が市場から強く要望されている。

【0004】 メタクリル樹脂の製造方法として懸濁重合、塊状重合、溶液重合が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、懸濁重合法で製造した重合体は、懸濁分散剤、助剤および水相を使用するために異物の混入が避けられず微小異物が多いという問題があった。また重合体の耐熱分解性も悪く成形加工性に劣り、光学的にも問題点があった。

【0006】 また塊状重合法で得られる重合体は、高温重合の採用により副生成物が発生し、成形加工性の面で劣り、光学的純度の面でも問題点があった。

【0007】 さらに溶液重合法で得られる重合体は、残存溶媒のために光学的な耐久性即ち耐候性、耐熱分解性が劣るために成形時にシルバーが発生し光学的機能を発現し難いという問題点を有していた。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上述の如くの現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、メタクリル酸メチル単独または80重量%以上のメタクリル酸メチルと20重量%以下のメタクリル酸メチルと共重合可能な他の単量体との単量体混合物中の溶存酸素量を2ppm以下およびメタクリル酸メチルの過酸化物量を10ppm以下とし、不活性ガスの存在下、100～150℃の温度において、系の粘度を5～1000ポイズの範囲に維持しながら塊状重合して得られたものであり、かつ重合体中の残存メルカプタン量が50ppm以下であるメタクリル樹脂が高純度で光学的に優れることを見出し、

本発明を完成するに至った。

【0009】 本発明のメタクリル系樹脂は、メタクリル酸メチル単独または80重量%以上のメタクリル酸メチルと20重量%以下のメタクリル酸メチルと共重合可能な他の単量体との単量体混合物を塊状重合によって得られる重合体である。メタクリル酸メチルと共重合可能な他の単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル等のメタクリル酸エステル類を挙げることができる。

【0010】 本発明のメタクリル系樹脂は、メタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主成分とする単量体混合物を塊状重合せしめ、次いで生成した重合体を含む反応混合物から未反応単量体を主成分とする揮発物を分離除去して得ることができる。

【0011】 重合においては、メルカプタンおよびラジカル重合開始剤を含むメタクリル酸メチルを主成分とする単量体を重合反応器に供給する。

【0012】 メタクリル酸メチルを主成分とする単量体を重合反応器に供給して重合させるに際しては、メタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルと他の共重合単量体との単量体混合物中の溶存酸素量を2ppm以下およびメタクリル酸メチルの過酸化物量を10ppm以下とする必要がある。単量体中の溶存酸素量を2ppm以下とすることにより、重合の安定性が向上し、かつ重合体の熱劣化が小さくなる。2ppmを超えると重合体が着色し光学的性質が低下する。好ましくは1ppm以下である。

【0013】 メタクリル酸メチルの過酸化物は、メタクリル酸メチルと酸素との接触によって生成するメタクリル酸メチルの過酸化物であり、10ppmを超える場合には、重合の安定性に劣り重合体を成形した時に異物の原因となる。このため単量体中の過酸化物量は、5ppm以下と少ない方がより好ましい。

【0014】 単量体中の溶存酸素の除去は十分な窒素置換により行うことが出来、またメタクリル酸メチル過酸化物は、溶存酸素を除去し、不活性雰囲気下に保持することにより低減できる。

【0015】 重合に際しては、得られる重合体の重合度を調節するために連鎖移動剤としてメルカプタンが使用される。

【0016】 使用するメルカプタン類としては、アルキル基または置換アルキル基を有する第1級、第2級、第3級メルカプタン、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-オクチ

ル、*n*-ドデシル、*sec*-ブチル、*sec*-ドデシル、*tert*-ブチルメルカプタン等があげられる。これらは単独または2種以上を組合せて用いることができる。これらのメルカプタンのうち、重合体の帯色が少なく、反応混合物から分離除去の点、容易さの点よりプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチルおよび*n*-オクチルメルカプタンの使用が好ましい。

【0017】メルカプタンの使用量は、単量体に対し0.1~0.5重量%の範囲が好ましい。使用量が0.1重量%以下であると重合度が高くなり、成形加工性に優れた重合体を得ることが困難となる場合がある。また0.5重量%を超えると重合度が低くなって製品の機械的強度を低下させたり、重合体中に未反応のメルカプタンが残存し製品を着色させたりして高純度の重合体を得ることが困難となる。

【0018】重合に使用するラジカル重合開始剤としては、例えば、2-(カルバモイルアソ)-イソブチロニトリル、1,1'-アソビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、ジ-*tert*-ブチルパーオキシアゼレート、*tert*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサネート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1,1-ジ-*tert*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、メチルシクロヘキサンパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、2,2-ジ-(*tert*-ブチルパーオキシ)-ブタン等があげられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。これらのラジカル重合開始剤のうち、*tert*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサネート、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシアセテートが好ましい。

【0019】ラジカル重合開始剤の使用量は、単量体に対し0.001~0.02重量%の範囲が好ましい。0.001重量%未満では、重合が十分進まず、系の粘度が上昇せず耐熱分解性が悪くなり、また0.02重量%を超えると系の粘度が増加し安定な運転ができなくなる。

【0020】重合においては、窒素ガス等の不活性ガスで加圧した重合反応器中で反応混合物を100~150℃、好ましくは120~140℃の温度において実質的に均一に攪拌混合し、かつ反応液の粘度を該反応混合物の反応温度において一定に維持しながら重合する。

【0021】重合温度を100~150℃の範囲とすることにより、重合における副生成物を少なくすることができる。100℃未満であると重合速度が遅くなり生産性が劣り、また150℃を超えると副生成物の発生が多くなり、それが重合体中に残存し、光学的性質が低下する。反応器内においては、反応混合物の粘度を反応温度

において5~1000ポイズ、好ましくは10~500ポイズの粘度範囲に制御する。反応混合物の粘度が5ポイズ未満では、得られた重合体の耐熱分解性が低下する。一方粘度が1000ポイズを超えると得られる重合体の耐熱分解性はすぐれるが、反応混合物の混合および重合熱の除去が困難になり、安定した重合の制御が難しくなる。

【0022】本発明に実施において使用される製造装置としては、本発明の目的とする重合体を得ることができるものであれば特に限定されないが、例えば特公昭56-15641号、実公昭54-38625号等に記載される槽型反応器であり、槽内全体を十分に混合できる機能を有するものが好ましい。

【0023】重合反応器で所定の粘度まで重合させた反応混合物を揮発物除去装置に送って反応混合物を減圧下に100~230℃に加熱してメルカプタン等の残存添加剤、未反応単量体等の揮発物を分離除去する。最終樹脂中の未反応単量体含有量を0.5重量%以下、好ましくは0.2重量%以下とする。

【0024】また残存メルカプタン量を50ppm以下、好ましくは10ppm以下とする。残存メルカプタン量が50ppmを超えると重合体を成形した時に異物となるためより少なくする必要がある。

【0025】揮発物分離に使用される装置は、バント押出機またはデボラタイザーと呼ばれる、例えば特公昭52-17555号、実公昭55-30987号に記載されるものが使用される。また高粘度型薄膜蒸発器、例えば(株)日立製作所製、立形傾斜翼コントロール等が使用される。

【0026】揮発物の分離された重合体は、熔融状態でダイスから押出されて所望の形に成形される。本発明のメタクリル系樹脂は、バッチでまた連続で製造できるが、品質の安定性および生産性の点より、連続で製造するのが好ましい。

【0027】本発明のメタクリル系樹脂においては、高級アルコール類、高級脂肪酸エステル類等の滑剤を使用することができる。また、必要に応じて紫外線吸収剤、熱安定剤、着色剤、帯電防止剤等の添加することができる。

【0028】

【発明の効果】以上述べた如き構成からなる本発明のメタクリル系樹脂は、透明性が高く、重合体中に異物の混入が少なく、耐熱分解性および帯色性にすぐれるため、一般の成形材料をはじめとして光学レンズ、ディスク基盤等の光学用材料の用途にきわめて有用であり、工業上優れた効果を奏することができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらは本発明を限定するものではない。実施例中の「%」は「重量%」、「部」は「重量部」を表

わす。

【0030】なお、実施例中の評価は下記に示す方法によって行った。

【0031】(1) 溶存酸素量の測定

窒素ガスで十分置換した分析器具を使って試料を一定量採取し、メチレンブルーを指示薬として硫酸第1鉄アンモニウム水溶液にて滴定してその量から求める。

【0032】(2) メタクリル酸メチル過酸化物の測定
試料にヨウ化カリウムのイソプロパノール飽和水溶液と酢酸を加えて加熱し、過酸化物により遊離したヨウ素を1/10規定のチオ硫酸ソーダで滴定してその量から求める。

【0033】(3) 残存単量体、残存ダイマー、残存メルカプタン量の測定

島津製作所、GC-14Aを使用し、ガスクロマトグラフィ法により分析して求めた。

【0034】測定条件；

カラム：キャピラリーカラム、キャリアガス：窒素ガス 30ml/分

【0035】

【表1】

表 1

	残存単量体	残存ダイマー	残存メルカプタン
注入温度	150℃	230℃	270℃
カラム温度	80℃	130℃	100℃
検出器	FID	FID	FPD

【0036】(4) 重合体中の異物の測定

0.5μm以上の異物数は、重合体1gを塩化メチレン100ccに溶解した溶液10cc中の0.5μm以上の異物数をハイクロイコ微粒子カウンター（ハイクロイコ社製）で測定した。

【0037】(5) 耐熱分解性

セイコー電子工業（株）製の示差熱電子天秤（SSC500）を使用し、重合体ペレットを空气中で5℃/分の昇温速度で400℃迄昇温した時の屈曲温度（℃）を示す。

【0038】(6) 帯色性

重合体ペレットを下記の条件で射出成形して得られた厚さ2mmの板の外観を目視により判定した。

【0039】成形機；三菱重工（株）製、75MS/125

成形温度（シリンダー）温度；225℃

金型容量；2mm×110mm×110mm

金型温度；60℃

射出圧；900kg/cm²

実施例1

メタクリル酸メチル99重量%、アクリル酸メチル1重量%とからなる単量体混合物100重量部に対し、n-オクチルメルカプタン0.25重量部、tert-ブチ

ルバーオキシ3, 5, 5トリメチルヘキサノエート0.0035重量部とを混合した後、200リットルの重合釜で50Torrまで減圧し、その後0.5kg/cm²まで窒素ガスでバブリングさせながら加圧し、更に50Torrまで減圧し、その後0.5kg/cm²まで窒素ガスで加圧し、更にもう一度同様のサイクルを実施し、溶存酸素を0.5ppmとした。この単量体混合物中のメタクリル酸メチル過酸化物は8ppmであった。

【0040】この単量体混合物を窒素ガスで5kg/cm²に加圧コントロールされた100リットルの完全混合攪拌機付重合釜へ連続して15kg/hrの速度で供給し、釜内の液を75リットルに保持して1ヶ月間重合した。重合を温度135℃で行い、重合率52%で、粘度が20ボイズの部分重合体を得た。なお、部分重合体の粘度は、重合釜下部に設けられている、部分重合体を連続的に揮発分除去装置に送る管に付設した回転式プロセス粘度計により測定した。

【0041】この部分重合体を（株）日立製作所製の伝熱面積0.10m²の薄膜蒸発機へ供給し、回転数230rpm、ジャケット温度270℃、真空度50Torrで重合体と未反応単量体と副生成物を分離後、添加剤混練機へ供給した。ステアリルアルコールを重合体100重量部に対し、0.1重量部を供給混練しダイスより押出し、賦形し直径約3mm、長さ3mmのペレット状に切断しメタクリル樹脂を得た。得られた重合体中の残存メルカプタンは、10ppmであった。残存MMA単量体および残存MMAダイマーは、それぞれ0.12%と0.01%以下であった。

【0042】この重合体の物性を評価した所、表2に示す結果が得られた。なお表中の成形品中の異物とは、1ヶ月間連続で射出成形を行った時の1ヶ月経過時の成形品について評価を行ったものである。この表から明らかな様に実施例1の重合体は、異物が少なく帯色がなく、耐熱分解性の良好な光学的に純度の高いメタクリル系樹脂が得られたことがわかる。

【0043】実施例2

メタクリル酸メチル92重量%、アクリル酸エチル8重量%、n-オクチルメルカプタン0.35重量部、tert-ブチルバーオキシ3, 5, 5トリメチルヘキサノエート0.0041重量部とする以外は、実施例1と全く同様にして、重合率53%、粘度5ボイズの部分重合体から重合体を得た。重合体中の残存メルカプタン量は5ppmであった。その結果は表2に示す。実施例1と同様の優れたメタクリル系樹脂が得られたことがわかる。なお、重合体中の残存MMA単量体は0.09%、残存MMAダイマーは0.01%以下であった。

【0044】実施例3

メタクリル酸メチルを100重量%として、n-オクチルメルカプタンを0.022部とする以外は実施例1と全く同様にして重合率55%、粘度60ボイズの部分重

合体から重合体を得た。重合体中の残存メルカプタン量は10ppmであった。その結果を表2に示す。実施例1と同様の優れたメタクリル系樹脂が得られたことがわかる。重合体中の残存MMA単量体は0.15%、残存MMAダイマーは0.01%以下であった。

【0045】比較例1

単量体混合物中の溶存酸素量を4ppmとした以外は、実施例1と全く同様にして重合体を得た。その結果を表2に示す。この表より溶存酸素量が2ppmより多い単量体混合物を重合して得た重合体は、帯色していることがわかる。

【0046】比較例2

メタクリル酸メチル中に空気をバブリングしながら、30℃に温度を保ち循環を続けて、メタクリル酸メチル過酸化物を20ppmにした、メタクリル酸メチルを用いて、単量体混合物を得た以外は、実施例1と全く同様にして重合体を得た。単量体混合物中のメタクリル酸メチル過酸化物は20ppmであった。重合体の評価結果を表2に示す。この表よりメタクリル酸メチル過酸化物が10ppmより多い単量体混合物を重合して得られた重合体を射出成形して得た成形板中には異物が多いことがわかる。

【0047】比較例3

重合温度を160℃とし、重合開始剤をジ-tert-ブチルパーオキサイド0.0016部とした以外は、実施例1と全く同様にして重合率60%、粘度80ポイズ*

*の部分重合体から重合体を得た。重合体中の残存MMA単量体、残存MMAダイマーは、それぞれ0.26%と0.12%以下であり、この事より重合温度が150℃を越えると副生成物が増加することがわかる。

【0048】比較例4

重合温度を140℃とし、重合開始剤をジ-tert-ブチルパーオキサイド0.0016部とした以外は、実施例1と全く同様にして重合率40%、粘度2ポイズの部分重合体から重合体を得た。その結果を表2に示す。この表より系の粘度が5ポイズより低い場合は、重合体の耐熱分解性が悪いことがわかる。

【0049】比較例5

薄膜蒸発機のジャケット温度を下げ、真空度を低くした以外は、実施例2と全く同様にして重合体を得た。重合体中の残存メルカプタンは70ppmであった。その結果を表2に示す。この表より残存メルカプタンが50ppmを超える重合体を射出成形して得た成形板中には異物が多いことがわかる。

【0050】比較例6

tert-ブチルパーオキシ3,5,5トリメチルヘキサノエートを0.0120部とした以外は、実施例1と全く同様にした所、部分重合体の粘度が1000ポイズを越え、安定な運転ができなかった。

【0051】

【表2】

表 2

	ポリマー中の 残存メルカプ タン (ppm)	ポリマー中の 5μm以上の 異物 (個/10g)	成形品中の 5μm以上の 異物 (個/10g)	耐熱分解性 (℃)	帯色性
実施例1	10	50	60	303	無し
実施例2	5	40	50	301	無し
実施例3	10	50	60	303	無し
比較例1	10	200	250	302	淡黄色
比較例2	10	150	190	298	無し
比較例4	20	60	80	285	無し
比較例5	70	50	300	301	無し

【手続補正書】

【提出日】平成5年1月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】重合反応器で所定の粘度まで重合させた反

応混合物を揮発物除去装置に送って反応混合物を減圧下に100～240℃に加熱してメルカプタン等の残存添加剤、未反応単量体等の揮発物を分離除去する。最終樹脂中の未反応単量体含有量を0.5重量%以下、好ましくは0.2重量%以下とする。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】(4) 重合体中の異物の測定

5 μ m以上の異物数は、重合体10gを塩化メチレン1000ccに溶解した溶液1000cc中の5 μ m以上の異物数をハイヤクロイコ微粒子カウンター（ハイヤクロイコ社製）で測定した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】成形機：三菱重工（株）製、75MS/125

成形温度（シリンダー）温度：225～255℃

金型容量：2mm×110mm×110mm

金型温度：60℃

射出圧：900kg/cm²

実施例1

メタクリル酸メチル99重量%、アクリル酸メチル1重

量%とからなる単量体混合物100重量部に対し、n-オクチルメルカプタン0.25重量部、tert-ブチルパーオキシ3, 5, 5トリメチルヘキサノエート0.0035重量部とを混合した後、200リットルの重合釜で50 Torrまで減圧し、その後0.5kg/cm²まで窒素ガスでバブリングさせながら加圧し、更に50 Torrまで減圧し、その後0.5kg/cm²まで窒素ガスで加圧し、更にもう一度同様のサイクルを実施し、溶存酸素を0.5ppmとした。この単量体混合物中のメタクリル酸メチル過酸化物は8ppmであった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】比較例6

tert-ブチルパーオキシ3, 5, 5トリメチルヘキサノエートを0.0220部とした以外は、実施例1と全く同様にした所、部分重合体の粘度が1000ポイズを越え、安定な運転ができなかった。